



TITLE:

中性子散乱で見たLa214型超伝導銅
酸化物の磁気・電荷秩序: ストライ
プ秩序と結晶構造からの考察(<特
集>低次元量子スピン系(無機系・
実験)の最近の展開2)

AUTHOR(S):

藤田, 全基; 山田, 和芳

CITATION:

藤田, 全基 ...[et al]. 中性子散乱で見たLa214型超伝導銅酸化物の磁気・電荷秩序: ストライプ秩序と結晶構造からの考察(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開2). 物性研究 2001, 76(4): 535-547

ISSUE DATE:

2001-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97020>

RIGHT:

中性子散乱で見た La214 型超伝導銅酸化物の磁気・電荷秩序

— ストライプ秩序と結晶構造からの考察 —

京都大学 化学研究所 藤田 全基¹, 山田 和芳

1 序論

高温超伝導機構の解明に対して中性子散乱実験はこれまでに重要な情報を提供してきた。特に $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ における電荷とスピンのストライプ状秩序の発見は、その秩序と超伝導との関係についての活発な議論を喚起し、現在でも多くの研究が行われている。本解説では La214 系での磁気秩序と超伝導の関係を、ストライプ秩序あるいはその安定性に深くかかわる結晶構造の観点から解説し、このモデルの一般性や問題点について考察する。

2 磁気・超伝導相図

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 系は銅酸化物高温超伝導体の中では最も構造が単純な系である。そのため、結晶構造の複雑性に起因する現象を排除して実験結果の解釈ができる利点がある。La214 系でもいくつかの結晶構造があるので、もう少し正確に言えば、この系では結晶構造が関与する問題を最も純粋に研究できる。La214 系のもうひとつの利点はドーピング量がほぼドーバント置換量に対応しており、物性の系統的ドーピング依存性を容易に研究できることである。LSCO 系の模式的な磁気・超伝導相図を図 1 に示す。相図の概略的な特徴を箇条書きにすれば以下のようになる。

1. 母物質 La_2CuO_4 はモット絶縁体であり、325K 以下では三次元反強磁性秩序状態となっている。反強磁性秩序はホールドーピングによって急速に破壊される。
2. 超伝導相は $0.06 \leq x \leq 0.27$ のドーピング範囲に存在し、超伝導転移温度が最も高くなる最適ドーピング量が存在する。(ベル型の超伝導相)
3. 三次元反強磁性相と超伝導相で挟まれる $0.02 \leq x \leq 0.06$ のドーピング領域では、「スピングラス相」と言われる絶縁相が現れる。
4. ドーピング量 $x=1/8$ 近傍で、超伝導転移温度 (T_c) が局所的に低下する。($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) ではその低下が著しい。)
5. $x \geq 0.27$ では超伝導性が消失した常伝導性金属相となる。

¹ E-mail: fujita@scl.kyoto-u.ac.jp

さて、本稿で中心的に取り上げる中性子散乱実験では結晶構造の情報が得られるだけでなく、磁気相関の時間的かつ空間的な情報が得られる [1]。LSCO 系に対して行われた従来の中性子散乱実験では、超伝導相の広い範囲で低エネルギー励起領域に格子非整合な磁気相関の存在が確認されている [2-4]。その空間変調の方向は Cu-O ボンドに対して平行である。(水平磁気相関と呼ぶ) また、アンダードープ領域での変調周期の逆数 (インコメンシュラビリティと呼び δ で表す) は T_c とほぼ比例関係 ($\delta=x$) にあり [5]、磁性と超伝導が強く結びついている事を示唆している。本稿ではこれらの実験事実を念頭に置き、我々が最近行った中性子散乱実験結果を中心に紹介する。最初は 1/8 問題、次にスピングラス相から超伝導相に至る過程での磁気相関の変化について述べる。

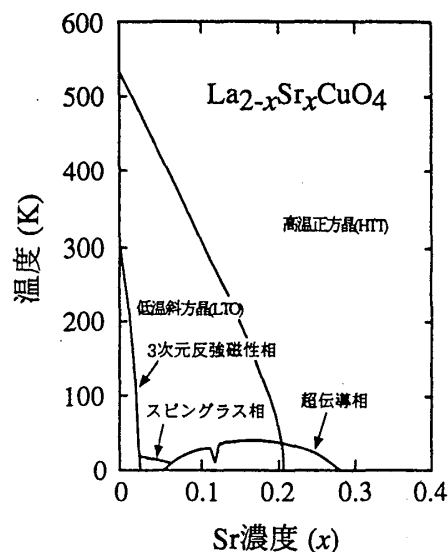


図1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁気・超伝導相図

3 1/8 組成における磁気・電荷秩序

ドーピング量 1/8 近傍で超伝導転移温度が特異的に抑制される現象、いわゆる「1/8 異常」は最初 LBCO 系で見つかった [6,7]。その後 T_c の抑制は LSCO 系でも観測され [8,9]、La の一部を Nd で置き換えた $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LNSCO) 系では、 T_c 抑制が顕著化することも実験的に示されている [10]。また、 T_c が抑制される組成付近では低温で磁気秩序の存在を示すことが μSR や NMR 測定から明らかにされている [11,12]。一方、1/8 組成での結晶構造は LSCO 系では低温まで LTO (low-temperature orthorhombic) 構造のままであるが²、 T_c 抑制の著しい LBCO や LNSCO 系では LTO 構造から LTT (low-temperature tetragonal) 構造に相転移する。これらの実験事実は T_c 抑制と低温での磁気秩序の発達、さらには結晶構造の特殊性との間に何らかの関係がある事を示唆している。このため 1/8 組成での物性異常の研究は、 T_c の抑制機構の解明、ひいては高温超伝導発現機構解明のための重要な切り口として注目されている。

Tranquada らによる $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ の中性子散乱実験の結果、1/8 問題に対して一石が投じられた。彼らは、スピンと電荷の秩序化を示唆する超格子反射を見つけ、その解釈としてストライプモデルを提唱した [15]。このモデルではドーピングされた電荷 (ホール) が CuO_2 面内でストライプ状に偏析し、電荷ストライプ間の Cu スピンが反強磁性長距離秩序を形成する (以下、特に断らない限り電荷とスピン双方の秩序化をストライプ秩序と呼ぶ)。また、ストライプ秩序の変調方向は LTT 構造での CuO_2 面の波打ち (バックリングと呼ばれている) 方向と同じなので、ドーピングされた電荷が結晶の電荷ポテンシャルに沿ってストライプ状に秩序化しやすくなる。(図2参照) 特に 1/8 ドーピングの場合はストライプの間隔は格子間隔と整合するので安定化されやすい。電荷やスピンの秩序化が起こればクーロン斥力の増加や磁気散乱による対破壊で T_c が減少

² LSCO で LTT 構造の存在を主張する研究もある [13]。中性子非弾性散乱では、LTO 構造でも CuO_6 八面体の傾きに関するフォノンのソフト化が低温で観測されており、LTT 構造に向かう“前駆現象”と解釈されている [14]。

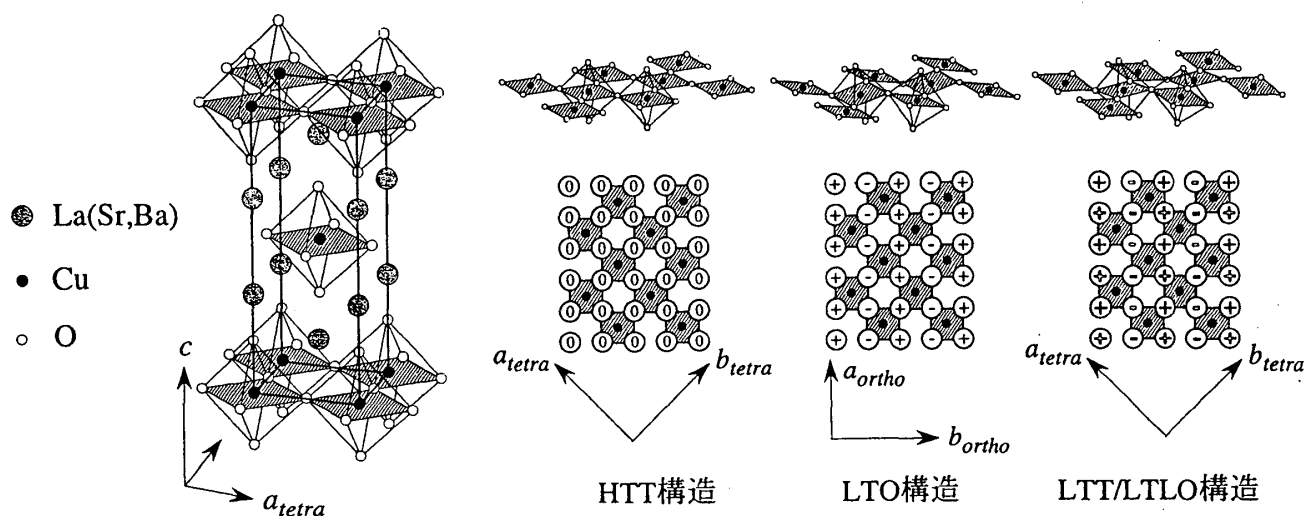


図2 La214系の結晶構造とCuO₂面のバックリングパターン

上段はHTT構造を示す。(太棒が単位格子)中段、下段はCuO₂面のバックリングの様子を示している。左からHTT,LTO,LTT/LTLO構造に対応する。下段、白丸中の-,0,+はCuO₂面内の酸素位置を模式的に表しており、HTT相での位置を0とした場合、下側に変異する酸素を-,上側に変異する酸素を+で示している。また,+++,--+の順に変化する度合いが大きいことを示す。下段右図でLTT構造の場合は+と-が0になる。超伝導相では電荷ストライプがtetra軸に平行に整列すると考えられている。

するというのが、ストライプモデルでの1/8問題の解釈である。では、クーロン斥力を損してまで何故、電荷の偏析によるストライプ秩序が起こるのだろうか？この点が超伝導との関連を考える上で重要なポイントのひとつである。このような電荷の偏析は、銅酸化物超伝導体、あるいはもっと一般的に強相関電子系の特徴であると考えられる。つまりドーピングされた電荷の偏析はクーロン斥力を損するが、電荷周辺の反強磁性構造をあまり乱さないで、電荷が離れて存在する場合と比べて磁氣的相互作用は得している。このような磁氣的起源が現在最も一般的に受け入れられているが、以下に述べるように、結晶構造自身も電荷ストライプ秩序の安定性に深く関わっており、電子格子相互作用と電荷ストライプとの関連性も考慮すべき重要な課題である。

ここでは最近我々が行ったLa_{1.875}Ba_{0.125-x}Sr_xCuO₄(LBSCO)系の中性子弾性散乱実験を紹介する。この系の最大の利点は、BaとSrの濃度比を変えることによって全ホール濃度を1/8に固定したままで低温での結晶構造を制御できることである。つまりホール濃度は一定に保ったままで214系の単純な結晶構造を変化させ、電荷・磁気秩序と結晶構造の関係を浮き彫りにしようということである。また、LBSCO系は磁気モーメントを持つ希土類イオンを含まないので、Cuスピンに固有の磁性研究に有利である。LBSCO系は単結晶育成が困難なために粉末試料の実験しかこれまでに行われていなかったが、最近大型単結晶育成に成功したので、中性子散乱実験などの研究が可能となった。

TSFZ(traveling-solvent floating-zone)法で作成した $x=0.050, 0.060, 0.075, 0.080$ および 0.100 の一樣磁化率を図3に示す。なお、作成した試料の元素比は化学式にはほぼ等しいことをICP(Inductively Coupled radio frequency Plasma)分析で確認している。Ba濃度の比較的濃い $x=0.050, 0.060$ と 0.075 の試料では超伝導転移は12K前後で起こっているのに対し、Ba濃度の薄い $x=0.080$ と 0.100

の試料では T_c が約 30K と高い。この結果から $x=0.075$ と 0.080 の狭い組成領域で T_c が不連続的に変化していることがわかる。これまで報告された超伝導相図では、組成変化に対して T_c はブロードな連続的な変化を示していたが [16-18]、単結晶試料による研究で結晶構造と超伝導との密接な関係が鮮明になった。(図 6 参照)

さて、このような超伝導転移を示す一連の試料に対して行った中性子弾性散乱実験の結果を次に示す。特筆すべきは、いわゆる電荷秩序ピークが LTT/LTLO(low-temperature less-orthorhombic) 構造下でのみ観測される事である。図 4 に $x=0.050$ に対して観測した電荷秩序ピークと磁気秩序ピークを示す。この試料は低温で LTT 構造となる。電荷秩序ピークは (020) Bragg ピークから $\epsilon \sim 0.240$ (r.l.u.) だけ離れているのに対して、磁気秩序ピークは反強磁性ゾーン中心である (0.5, 0.5) から $\delta \sim 0.120$ (r.l.u.) 離れている。つまり、実空間では構造変調の周期が磁気相関の周期の丁度 2 倍短い事を意味している。これは LNSCO 系での観測結果と一致しており、ストライプモデルによる解釈と矛盾しない。ストライプモデルでは最低温度で電荷とスピン双方の秩序化が起こるはずだが、これまでに電荷秩序による超格子反射が見られた系は唯一 LNSCO 系のみであった。LBSCO 系での同様の結果は、1/8 異常のメカニズムがストライプモデルで

一般的に解釈できる可能性を示唆している。電荷および磁気秩序ピークの両方が観測された、Ba/Sr の比の異なる試料において、 δ はホール濃度 ($=1/8$) にほぼ等しく、 $\epsilon=2\delta$ の関係を満たしている。ところが、電荷および磁気秩序の変調方向、すなわち q ベクトルの方向には Sr 濃度依存性 (構造依存性) がある。このことは、それぞれのピークを原点が (100)_{ortho}、(020)_{tetra} Bragg 点とする極座標 (r, θ) で表記した場合、 θ が変化することに対応する。(図 4 参照) 更に CuO_2 面内での変調方向のずれは Cu-O ボンドに対して一方向にのみ見られ、その意味でカイラリティーが存在する。磁気相関については、過剰酸素系 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ [19] や LSCO ($x=0.12$) [20, 21]、オーバードープ領域の $\text{La}_{1.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$ [22] でも変調方向が Cu-O ボンド方向からずれていることが確

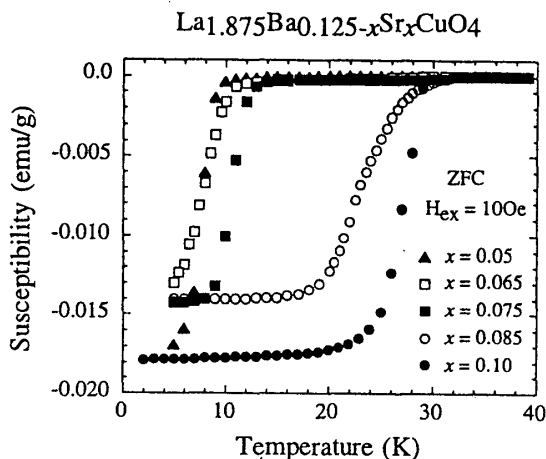


図3 $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の帯磁率の温度依存性

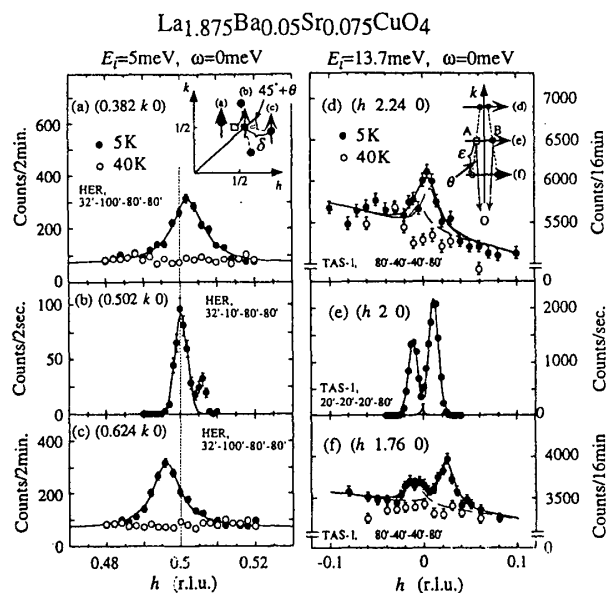


図4 $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で観測された磁気秩序ピーク(左)と電荷秩序ピーク(右)

(a), (d)の挿入図にそれぞれのスキャンの軌跡を示す。磁気秩序、電荷秩序ピークの双方に、低対称な位置へのピークシフトが見られる。シフト角 θ は(a), (d)の挿入図で示す通りである。

認されているが、電荷秩序に伴う格子変調にも同様なずれが観測されたのは初めての例である。電荷ストライプの存在を仮定した場合、変調方向のずれはストライプの折れ曲がりで見られるが、LTO 構造での CuO_2 面のバックリングパターンを考慮すると、折れ曲がる方向に対称性がないことがわかる。つまり、カイラリティーの存在は結晶構造の低対称性と相関があると見ることもできる。

次に結晶構造と電荷・磁気秩序、及び超伝導の関係をより詳しく見てみることにする。図5には上段から LTT/LTLO 構造での超格子反射 (100) ピーク、電荷および磁気秩序ピーク強度の Sr 濃度依存性を示す。強度

は、 CuO_2 面を散乱面と平行にしてピークを測定し、面内で積分した値である。面間方向の q 依存性を系統的に調べていないので半定量的ではあるが、面間の相関に大きな Sr 濃度依存性がないと仮定すると (100) ピークと電荷秩序ピークは、よく似た組成依存性を示している。つまり、Sr 濃度 (x) の増加と共に強度は直線的に減少し、 $x=0.09$ 辺りでゼロに外挿される。このことは、低温では $x \sim 0.09$ で濃度に対して LTLO-LTO 相境界が存在し、LTLO 相もしくは LTT 相でのみ電荷秩序ピークが観測されるということを示している。一方、磁気秩序ピークの強度は T_c が異なる試料においてもそれ程大きくは違っておらず、 $x=0.05$ ($T_c=10.5\text{K}$) と $x=0.085$ ($T_c=32.0\text{K}$) の試料では高々2,3 倍の違いである。また、LTO 構造の LSCO ($x=0.12, 0.13$) でも有限の強度があることから [20,23]、高 Sr 濃度領域に至るまで単調に減少すると予想される。この様に電荷秩序ピークと磁気秩序ピークでは、強度の組成依存性が異なっているが、これら変化を超伝導転移温度と対応させてみると、 T_c の抑制は電荷秩序ピーク（及び (100) ピーク）の出現と相関があることがわかる。従って、超伝導の不安定化は磁氣的対破壊よりも電荷の局在化と強い相関を持つ可能性が高いと言える。電荷と磁気秩序の観測される組成領域が何故異なるのか、今の所明確な解答は得られていない。しかしその原因として、例えば、電荷とスピンの低エネルギー揺らぎの組成依存性が異なることが考えられる。LTO 構造では電荷の揺らぎの周波数が、中性子散乱のエネルギー分解能に対応する周波数（通常は 1meV 、周波数で 10^{12}Hz 程度）より高くなれば、電荷ピークは弾性散乱としては観測されない。また、スピンに比べて電荷ピークの方が、変調周期の乱れに対

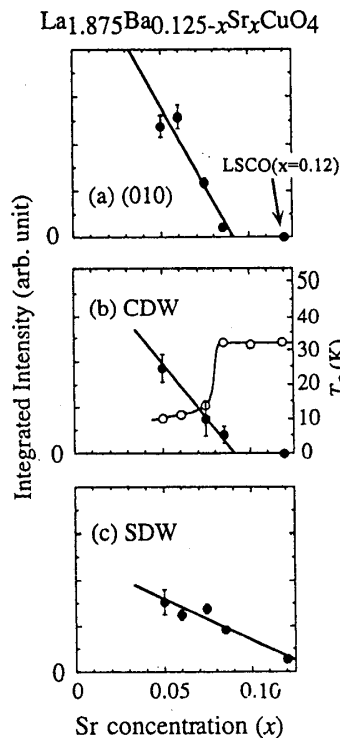


図5 ピーク強度のSr濃度依存性
(a) (010)、(b) 電荷秩序ピーク、(c) 磁気秩序ピークに対応する。LSCO ($x=0.12$) の値を参考し記している。(b)には T_c を○印で示している。

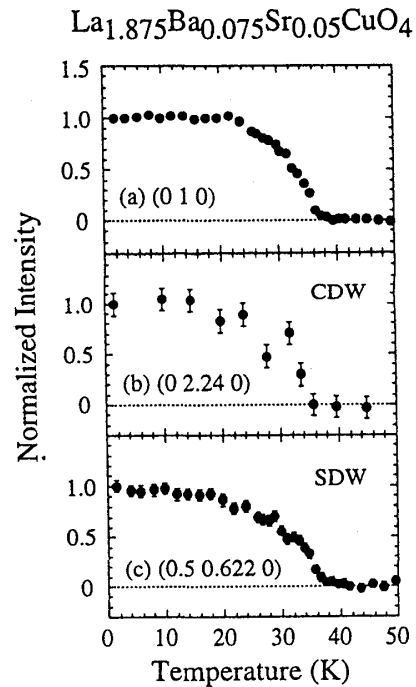


図6 ピーク強度の温度依存性
(a) (010)、(b) 電荷秩序ピーク、(c) 磁気秩序ピークに対応する。それぞれの強度は、高温領域で見積もったバックグラウンドを差し引いた後、低温での値で規格化している。

して幅の広がり大きいことも、電荷ピークの観測を困難にしている要因と考えられる。さらに中性子散乱ではあくまでも電荷密度の変調を格子変調を通して見ているので、電荷-格子の結合が弱くなれば、いわゆる電荷秩序ピークは見えなくなることもある。X線共鳴散乱などによる直接観測が必要である。

次に電荷・磁気秩序の温度依存性を見てみる。図6には(100)ピークの強度と一緒に、電荷・磁気秩序ピークの強度の温度依存性を示した。(100)ピークの変化から、LTT/LTLO-LTO構造相転移温度(T_{d2})が約37Kと見積られる。(なお、相境界近傍では、温度低下と共にLTLO構造を経由してLTO構造からLTT構造に相転移することがわかっている。)電荷および磁気秩序ピークも T_{d2} で同時に現れ、(100)ピーク強度と同じ温度依存性を示している。同様の結果は($x=0.075$ ($T_{d2}=32$ K), 0.085 ($T_{d2}=30$ K))でも確認している。これに対して以前測定されたLNSCO系では、温度の低下に伴いまず構造相転移が起こり、次に T_{d2} とほぼ同じ温度で電荷秩序ピークが、さらに低温で磁気秩序ピークが出現する[15,24]。同様な逐次的秩序化は電荷ストライプ秩序のはっきりしているNi酸化物($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [25]や $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [26])でも見られており、Cu系でのストライプ秩序を主張するひとつの拠り所となっている。では、秩序化が同時に起こるLBSCO系の結果がその解釈を覆す事例であるのかという問題はそう単純ではない。つまりLBSCO系ではTranquadaらが測定したLNSCO試料よりかなり低温でLTT構造が実現する。LTT構造なら電荷ストライプ秩序が形成されるはずの低温であっても、実際にはLTO構造であるためにその秩序化が起こっていないとすれば、充分低温でようやく構造相転移が起こった場合には、電荷・磁気秩序が一気に同時進行するとも解釈できる。さらに電荷と磁気ピークの組成依存性の違いの理由でも述べたように、揺らぎの周波数、今の場合にはその温度変化が関係している可能性もある。なお、 T_{d2} より少し低い温度領域で強度がなだらかに変化する原因は、前述したように結晶構造がLTLO構造を経由して連続的にLTT構造に変わるので、秩序状態が安定化される度合いが変化すると見ることができる。また、LTT構造とLTLO構造の共存する温度領域が存在することもわかっているため、双方の体積分立の変化が強度変化に現れていることも考えられる。

4 絶縁相-超伝導相境界付近での静的磁気相関の変化

LSCO系では三次元反強磁性相と超伝導相の間にスピングラス相が存在する。では、絶縁相での磁気相関は超伝導相と比べてどのような違いがあるだろうか。本節では絶縁相-超伝導相境界近傍の静的磁気相関について述べ、超伝導との関係を考察する。

最近、Wakimotoらによりスピングラス相での静的磁気相関が中性子散乱実験で調べられた[27]。その結果、 $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CuO}_4$ でも格子非整合な磁気ピークが存在するが、超伝導相の $\text{La}_{1.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ などで観測されるピークと比べて、その q ベクトルの方向が異なることが明らかになった[28]。散乱強度分布の解析から、変調方向は面内で一元的で、斜方晶系での表記で b 軸方向(CuO_6 面体が傾く方向)に平行であることが示されている。(Cu-Oボンドに対して変調方向が45度傾いているので、斜め相関と呼ぶ。)

この変調方向はNi酸化物で見られるストライプ模様の変調方向と一致している[25]。電荷スト

ライブモデルを仮定すると、LTO 構造での CuO_2 面のバックリングパターンとストライプ変調の方向が整合しており、斜めストライプの安定化が予想される。しかし、Ni 系では電荷秩序ピークが明瞭に観測されているのに対し、LSCO 系の絶縁相では電荷秩序ピークは今のところ観測されていない。この理由も前節に議論したことが関係すると推察されるが、結論には至っていない。さて問題は絶縁相で観測された斜め磁気相関がどのように水平磁気相関へ移行するか、その変化と超伝導発現との関係である。

我々は、組成を非常に細かく制御した良質の単結晶を作成し、この問題に取り組んだ。作成した試料の組成は LSCO 系の絶縁相-超伝導相境界をカバーする $x=0.047, 0.05, 0.053, 0.056, 0.06, 0.07$ である。このうち $x=0.053$ の試料は 2K まで超伝導転移を示さないが、 $x=0.056$ の試料では $T_c=6.3\text{K}$ で超伝導転移を示すことを磁化率測定で確認している。(図 7 参照) 従って、相境界は $0.053 \leq x \leq 0.056$ と設定できる。

$x=0.053$ 試料で観測された磁気秩序ピークのプロファイルは、二つのピークが (100) Bragg 点を中心として [010] 方向にあると仮定すると良く再現できた。(図 8 参照) つまり、観測された磁気相関は b 軸方向にのみ変調を持つことを意味し、 $x=0.05$ のスピングラス相で観測されている斜め磁気相関と本質的に同じである。ところが、相境界近傍の超伝導転移を示す $x=0.056$ や 0.06 の試料では、(100) 点から見て水平位置に散乱強度があるばかりでなく、斜め位置にも強い散乱強度が観測された。図 9 に、 $x=0.06$ 試料で観測した磁気秩序ピークのプロファイルを示す。(100) 点を通る様に磁気散乱強度を測定した場合、水平方向、斜め方向のどちらでも格子非整合な磁気ピークが見られる。両方の非整合ピークについてインコメンシュラビリティーはほぼ同じであるので、(100) 点を中心としインコメンシュラビリティー ($\delta=0.06$) を半径とする円周方向の磁気散乱強度を調べた。結果が図 9(d) であり、図 9(b),(c) に示した結果と合わせると、円周方向に幅の広い三日月型の強度分布が存在していることがわかる。ここで、実験結果を解析するために水平位置と斜め位置の両方に等方的な幅を持つピークが存在すると仮定してみる。この仮定は平行磁気相関と斜め磁気相関の共存あるいは相分離の仮定と対応する。それぞれのピークを Lorentz 関数で表し、最小自乗法でフィッティングした結果が図中の実線である。誤差の範囲内で観測結果が良く再現されていることがわかる。この場合、水平位置のピークと斜め位置のピークの強度比は 1:2 であったが、同様の解析を $x=0.07$ 試料に行ってみると強度比は 1:0.8 となり、ドーピングが進んだ試料では水平位置のピーク強度の方が強くなることが示された。上の実験結果から、水平位置の散乱強度は超伝導相のみで観測されるが、斜め位置の強度は絶縁相-超伝導相境界を跨いで両相で見られることが明らかになった。この事実は、絶縁体では斜め相関が、超伝導体では水

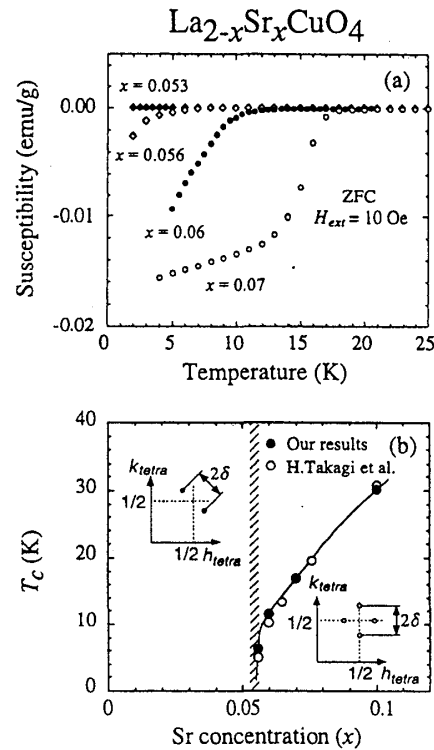


図7 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (x は絶縁相-超伝導相境界付近の値)の(a)帯磁率の温度依存性と(b)超伝導相図
下図○は文献29より抜粋。

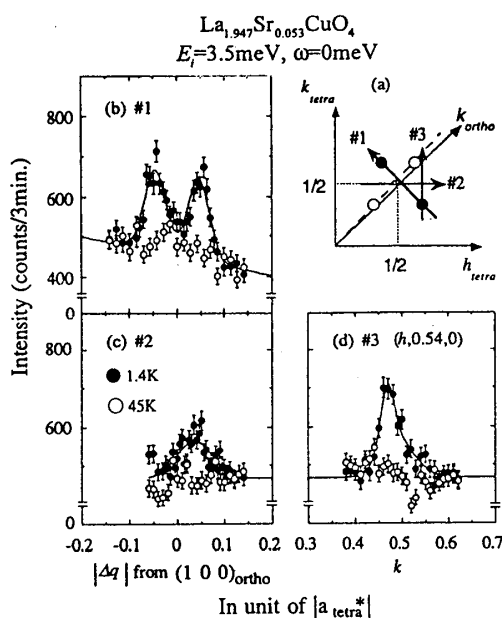


図8 $\text{La}_{1.947}\text{Sr}_{0.053}\text{CuO}_4$ で観測された磁気秩序ピーク
(b)-(d)はのピークプロファイルは(a)に示された方向にスキャンを行って得られた。(a)で■と□印は $(100)_{\text{tetra}}$ 、 $(010)_{\text{ortho}}$ Bragg点に対応し、これらの点を中心に●と○で示したインコメンシュレートピークが h_{ortho} 方向に存在すると仮定している。(b)-(d)の実線はこの仮定に基づいて、ピークをローレンツ関数でフィットした結果である。また(b),(c)では横軸を $(100)_{\text{ortho}}$ 点からの距離で表している。(正方晶のユニットを使用。)

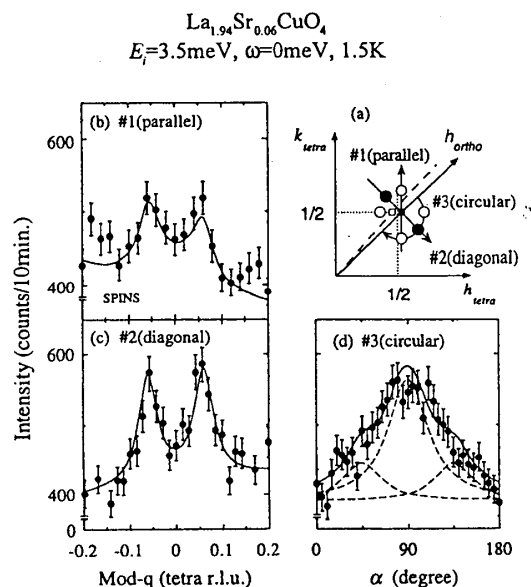


図9 $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$ で観測された磁気秩序ピーク
図8同様、(b)-(d)はのピークプロファイルは(a)に示された方向にスキャンを行って得られた。(b),(c)は水平方向、斜め方向にスキャンして観測されたプロファイルである。(d)は $(100)_{\text{tetra}}$ を中心とする円周方向のスキャンで得られたプロファイルである。(a)に示すように、水平位置と斜め位置にピークが存在すると仮定してローレンツ関数でフィットした結果が(b)-(d)の実線である。(d)の波線はそれぞれのピークの成分を表している。

平磁気相関が固有の磁気相関として存在し、相境界近傍の超伝導体では絶縁領域と超伝導領域がミクロに相分離するために、両方の磁気相関が共存して見えているとも解釈される。

また、図10に示すように、インコメンシュラビリティーは広い組成範囲でほぼ $\delta=x$ の直線上に乗っており、相境界で変調方向が変わっても顕著な異常を示さない。従って、磁気相関の変調周期はドーピング量にのみ依存すると言える。さらにこの結果は、水平磁気相関は超伝導相で有限のインコメンシュラビリティーを持って出現することを示している。このことと超伝導との関係として以下のような解釈が成り立つ。低エネルギー磁気励起ピークのインコメンシュラビリティーは、アンダードープ領域で T_c に比例するが[5]、この関係が境界近傍でも成り立つと仮定すると、 δ は組成変化に対して一次相転移を示すので、超伝導も組成変化に対して有限の T_c から一次相転移的に現れる。この帰結は超伝導相図、あるいは超伝導発現のメカニズムそのものを理解する上で注目すべき事象で、今後、より注意深い研究を行う必要がある。

図11には磁気秩序ピークが見え始める温度としての秩序化温度(T_m)の組成依存性を示す。インコメンシュラビリティーの組成変化と同様に、 T_m は相境界でも異常を示さない。アンダードープ領域での磁気秩序状態と超伝導状態の共存あるいは相分離は μSR 実験で既に示されていたことではあるが[31,32]、中性子散乱実験により磁気相関の変調方向の変化が超伝導相の出現と対応する可能性が示された。また中性子散乱実験で決めた T_m は μSR 実験で求められた $T_m(\mu\text{SR})$ より高いが、この理由は測定特性時間の違う二つの方法で動的、もしくは準静的磁気相関を見ているためである。つまり、中性子散乱で静的に見える磁気秩序状態も μSR で見ると動的、もしくは準静的状態であり、より低温で熱揺らぎが押さえられて初めて静的に見える。

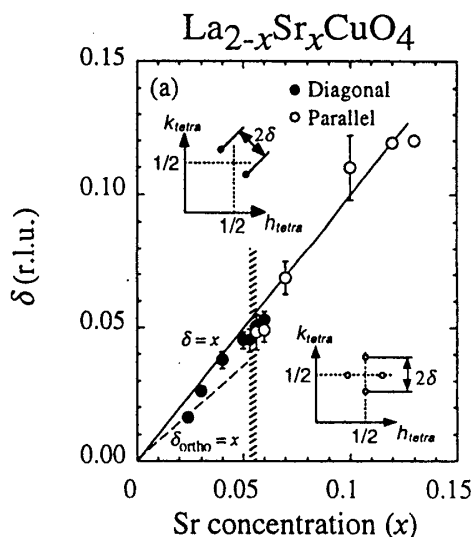


図10 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のインコメンシュラビリティ (δ) の組成依存性

●、○印はそれぞれ斜め相関、水平相関に対応する。 $x=0.024, 0.04, 0.05, 0.1, 0.12$ と 0.13 に対する結果は文献20,23,28,30から抜粋。

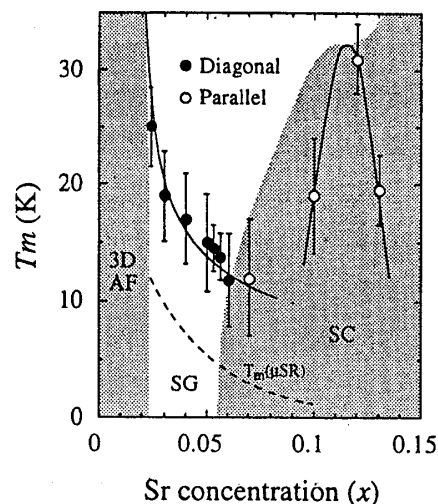


図11 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁気相転移温度(T_m)の組成依存性

●、○印はそれぞれ斜め相関、水平相関に対応する。 $x=0.024, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.12$ と 0.13 に対する結果は文献20,23,27,30,33から抜粋。また、 $T_m(\text{MSR})$ は文献32から抜粋。

5 まとめ

ストライプ秩序と超伝導との関連で現在問題となっている点は、1) 時間、空間的に揺らいだストライプは超伝導発現に関与しているか否か、2) 静的ストライプ秩序状態は超伝導と共存するのか相分離しているのか、という2点が主なものである。本研究ではこの点に関して突っ込んだ議論は出来ないが、考えを進めて行く上での重要な情報を提供出来たのではなかろうか。LBSCO系の研究から、結晶構造、特に CuO_2 面のバックリングが磁気および電荷秩序の安定性に大きく関係し、秩序の安定化により超伝導は逆に不安定化することが明確になった。ストライプ相関を考えると、それぞれ LTT 構造と LTO 構造での水平および斜め相関の出現が自然に説明でき、 $1/8$ ドーピング領域とスピングラス相で観測される静的磁気相関、および LTT/LTLO 構造での電荷秩序は、ストライプ秩序が大きな役割を果たしている可能性が高いと考えられる。

ここでこのモデルの一般性に関して以下の問題が浮上する。すなわち CuO_2 面のバックリングがない場合には、ストライプ秩序は存在するか否か？これに関して、興味深い研究結果が最近いくつか報告されている。ひとつは薄膜単結晶による研究で、基板との格子ミスマッチを利用して LTT 構造を抑制させた LBCO 系である [34]。この系では T_c の $1/8$ 異常が存在しないばかりか、バルクの試料と比べて全組成範囲で高い T_c が出現するという実験結果が示されている。詳しい結晶構造は明らかではないが平坦な CuO_2 面を有する HTT 構造であると考えられている。別の研究では、LTO 構造の LSCO に一軸圧力を加え、高圧下で実現する HTT 構造下での T_c の圧力依存性が調べられている [35]。その結果をゼロ圧力に外挿した T_c は LTO 構造の T_c (38K) よりも高い値 (43K) を示す。逆に言うと LTO 構造であるために理想的な系での T_c が抑制されていると見

ることができる³。さらに電子ドーパの場合だが、バックリングのない平坦な CuO_2 面を持つ T' 構造では今のところストライプ秩序は見えていない [38]。いずれの実験結果からも、バックリングのない平坦な CuO_2 面では、少なくとも静的なストライプ秩序は存在しないと予想される。それでは、動的なストライプ揺らぎはどうだろうか？この揺らぎが一般的に存在するか否か、もし存在するとして高温超伝導発現に深く関わっているか否か、この点がこの節の最初にあげた問題点 1) と関連する。格子変形の助けを借りなくとも、ストライプの揺らぎが CuO_2 面に固有に存在すると予想する理論もある（よく知られた例は、フェルミ面のいわゆるネスティング効果によるスピンおよび電荷密度波である）[39-41]。一方でスピンの助けなしに、格子変形（電子格子相互作用）だけでストライプ揺らぎが形成される可能性もある。実際 CuO_4 の正方格子が変形するブリージングモードと動的電荷揺らぎとの関連が、最近話題にされている。今後の研究の一つの方向性はこの辺りにありそうである。

また、超伝導と静的磁気秩序の共存問題も解決していない。相分離か均一な共存かという点に関しては、ミクロな長さスケール（そのスケールも確定していないが、10~100 オングストローム程度だろうか？）で見た場合には不均一性があると思われる。このような超伝導のコヒーレンス長と同程度の空間不均一性が存在する場合には、マクロな超伝導性だけを観測すれば均一に見えることもあるし、両相（超伝導相と磁気秩序相）には相手の相の影響が現れる可能性もある。また静的磁気秩序が超伝導を壊すといっても、磁気揺らぎの周波数がどの程度まで低くなれば破壊するのかがよくわかっていない。そもそもこのような臨界周波数が存在するのか、それとも周波数の低下に伴い、連続的に超伝導を抑制していくのかという問題すら解決していない。ミクロスケールでの不均一問題は、磁気あるいは電荷揺らぎの空間不均一性に起因している可能性があり、今後このような方向性での研究も必要であろう。

以上見てきたように、La214 系の静的な磁気・電荷相関を例に取り上げただけでも研究すべき課題は非常に多くあり興味は尽きない。このことが読者に伝わったのであれば幸いである。

謝辞

ここで紹介した実験結果は多くの方との共同研究に基づいて得られたものである。東北大学金属材料研究所の遠藤康夫、平賀張弘の両氏、同大学多元物質科学研究所の木村宏之氏、同大学理学部の廣田和馬氏、日本原子力研究所先端基礎研究センターの松田雅昌氏、Tront 大学の R. J. Birgeneau、脇本秀一の両氏、National Institute of Standards and Technology の Y. S. Lee、S. -H. Lee, P. M. Gehring の各氏、Brookhaven 国立研究所の白根元氏、京都大学化学研究所の五加秀人氏に紙面を借りて感謝の意を述べる。また本研究の一部は、文部科学省科学研究助成、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究、および日米協力（中性子散乱）からの援助を受けて行われている。

³ LTO 構造でのバックリングは斜めストライプの秩序化を促すものの、水平ストライプの安定化は起こさないと考えられる。しかし先に述べた、LTT 構造へ向かってのフォノンのソフト化が、ある程度は水平ストライプの安定化に役立っているかもしれない。実際、LSCO では超伝導の出現により、ソフト化が抑えられたり [36]、逆に $1/8$ ドーパの試料で、磁気秩序が安定化されている場合には、ソフト化が低温に向かって継続することが観測されている [37]。

参考文献

- [1] 例えば、遠藤康夫, 応用物理 **58** (1989), 706; 遠藤康夫, 固体物理 **25** (1990), 701.
- [2] H. Yoshizawa, S. Mitsuda, H. Kitazawa, and K. Katsumata, J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988), 3686.
- [3] R. J. Birgeneau, Y. Endoh, Y. Hidaka, K. Kakurai, M. A. Kastner, T. Murakami, G. Shirane, T. R. Thurston, and K. Yamada, Phys. Rev. B **398** (1989), 286.
- [4] S. -W. Cheong, G. Apple, T. E. Mason, H. A. Mook, S. M. Hayden, P. C. Canfield, Z. Fisk, K. N. Klausen, and J. L. Martinez, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 1791.
- [5] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R.J. Birgeneau, M. Greven, M.A. Kastner, and Y.J. Kim, Phys. Rev. B **57** (1998), 6165.
- [6] A. R. Moodenbaugh, Y. Xu. M.Suenaga, T. J. Folkerts, and R. N. Shelton, Phys. Rev. B **38** (1988), 4596.
- [7] K. Kumagai et al., J. Mag. Mag. Mater. **76&77** (1988), 601.
- [8] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **40** (1989), 2254.
- [9] K. Kumagai, K. Kawano, I. Watanabe, K. Nishiyama, and K. Nagamine, J. Supercond. **7** (1994), 63.
- [10] M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou, and Q. Huang, Phys. Rev. B **44** (1991), 7749.
- [11] G. M. Luke, L. P. Le, G. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, T. M. Riseman, S. Ishibashi, and S. Uchida, Physica C **185-189** (1991), 1175.
- [12] T. Goto, S. Kazama, K. Miyagawa, and T. Fukase, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994), 3494.
- [13] M. Nohara, T. Suzuki, Y. Naeno, and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. **70** (1993), 3447.
- [14] T. R. Thurston, R. J. Birgeneau, d. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, N. W. Preyer, J. D. Axe, P. Böni, G. Shirane, M. Sato, K. Fukada, and S. Shamoto, Phys. Rev. B **39** (1989), 4327.
- [15] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature (London) **375** (1995), 561.
- [16] Y. Naeno, a. Odagawa, N. Kakehi, T. Suzuki, and T. Fujita, Physica C **173** (1991), 322.
- [17] S. Katano, Y. Ueda, A. Hayashi, N. Môri, Physica B **213-214** (1995), 81.

- [18] A. Lappas, L. Cristofoline, K. Prassides, K. Vavekis, A. Amoto, F. N. Gygax, M. Pinkpank, and Schenck, *Hyperfine Interact.* **105** (1997), 101.
- [19] Y. S. Lee, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Endoh, S. Wakimoto, K. Yamada, R. W. Erwin, S. -H. Lee, and G. Shirane: *Phys. Rev. B* **60** (1999), 3643.
- [20] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S. -H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau: *Phys. Rev. B* **59** (1999), 6517.
- [21] H. Kimura, H. Matsushita, K. Hirota, Y. Endoh, K. Yamada, G. Shirane, Y. S. Lee, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau: *Phys. Rev. B* **61** (2000), 14366.
- [22] H. Kimura, K. Hirota, M. Aoyama, T. Adachi, T. Kawamata, Y. Koike, K. Yamada, and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001), 52 Suppl. A.
- [23] H. Matsushita, H. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, K. Hirota, and Y. Endoh, *J. Phys. Chem. Solid* **60**, 1071 (1999).
- [24] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida, and B. Nachumi: *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7489.
- [25] J. M. Tranquada, D. J. Buttrey, and V. Sachan, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 12318.
- [26] H. Yoshizawa, T. Kakeshita, R. Kajimoto, T. Tanabe, T. Katsufuji, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **61** (2000), R854.
- [27] S. Wakimoto, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, S. Ueki, K. Yamada, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, P. M. Gehring, and S. H. Lee, *Phys. Rev. B* **60** (1999), R769.
- [28] S. Wakimoto, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, R. Erwin, P. M. Gehring, S. H. Lee, M. Fujita, K. Yamada, Y. Endoh, K. Hirota, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 3699.
- [29] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).; H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cave, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975 (1992).
- [30] M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Endoh, S. Wakimoto, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 9148.
- [31] A. Weidinger, Ch. Niedermayer, A. Golnik, R. Simon, E. Recknagel, J. I. Budnick, B. Chamberland, and C. Baines, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989), 102.
- [32] Ch. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, and J. I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 3843.
- [33] S. Wakimoto, S. Ueki, Y. Endoh, and K. Yamada, *Phys. Rev. B* **62**, 3547 (2000).

- [34] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **62** (2000), R799.
- [35] F. Nakamura, T. Goko, J. Hori, Y. Uno, N. Kikugawa, and T. Fujita, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 107.
- [36] C. H. Lee, K. Yamada, M. Arai, S. Wakimoto, S. hosoya, and Y. Endoh, *Physica C* **257** (1996), 264.
- [37] H. Kimura, K. Hirota, C. H. Lee, K. Yamada, and G. Shirane, *J. Phys. Soc. Jpn*, **69** (2000), 851.
- [38] K. Yamada, K. Kurahashi, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, and G. Shirane, *J. Phys. Chem. Solid* **60** (1999), 1025.
- [39] N. Bulut, d. Hone, d. J. Scalapino, and N. E. Bickers, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 2723.
- [40] Q. Si, Y. Zha, K. Levin, and J. P. Lu, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 9055.
- [41] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994), 2739.